



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 8 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 9 5 8 9]

出 願 人 本 州 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 6 5 8



【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-11000

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/15

【発明の名称】 3, 3', 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4, 4' -
ビフェノールを連続的に製造する方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市小雑賀二丁目 5 番 1 1 5 号 本州化学工業株式
会社 総合研究所内

【氏名】 河原 巳紀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000243272

【氏名又は名称】 本州化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9719181

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 3, 3', 5, 5' - テトラ- t - ブチル- 4, 4' - ビフェノールを連続的に製造する方法

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2, 6 - ジー t - ブチルフェノールを酸化二量化して、3, 3', 5, 5' - テトラ- t - ブチル- 4, 4' - ビフェノールを連続的に製造する方法において、少なくとも第 1 の反応区域と第 2 の反応区域とを直列に接続してなる反応装置の第 1 の反応区域に 2, 6 - ジー t - ブチルフェノールを供給すると共に、少なくとも第 1 の反応区域にアルカリ触媒を供給し、酸素含有ガスをそれぞれの反応区域に分割して加え、最終の反応区域から 3, 3', 5, 5' - テトラ- t - ブチル- 4, 4' - ビフェノールを含む反応混合物を得ることを特徴とする方法。

【請求項 2】

少なくとも第 1 の反応区域を含む前段反応域と少なくとも 1 つの反応区域を含む後段反応域とから反応装置を構成し、前段反応域における反応温度よりも後段反応域における反応温度を高くすることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、3, 3', 5, 5' - テトラ- t - ブチル- 4, 4' - ビフェノールを連続的に製造する方法に関し、詳しくは、耐熱性エンジニアリングプラスチック等の原料として有用な 4, 4' - ビフェノールの製造中間体である 3, 3', 5, 5' - テトラ- t - ブチル- 4, 4' - ビフェノールを副生物の生成を抑えつつ、高い選択率にて連続的に製造する方法に関する。

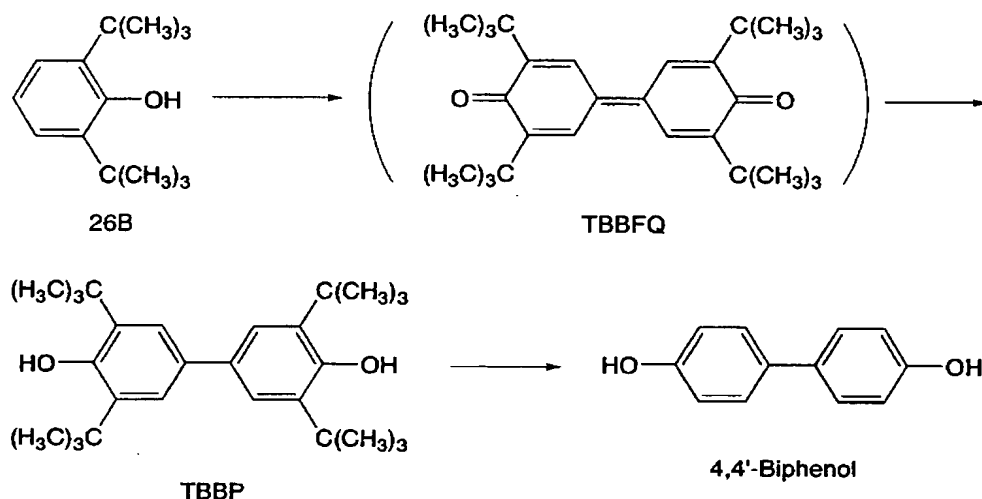
【0002】**【従来の技術】**

2, 6 - ジー t - ブチルフェノール（以下、26B という。）を原料とし、これをアルカリ触媒の存在下に酸素含有ガスで酸化して、3, 3', 5, 5' - テトラ- t - ブチル- 4, 4' - ビフェノール（以下、TBBP という。）を製造

する方法は既に知られている。例えば、26Bをアルカリ触媒の存在下に酸化2量化して、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジフェノキン(以下、TBBFQという。)を生成せしめ、これを還元し、又はプロトン不均化反応させて、TBBPとする方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。また、26Bを酸化カップリングさせることによって、一段階にてTBBPを製造する方法も知られている(例えば、特許文献2参照)。このようにして得られるTBBPは、これを脱ブチル化することによって、4, 4'-ビフェノールを得ることができる(例えば、特許文献1及び2参照)。

【0003】

【化1】



【0004】

しかしながら、従来より知られているこれらのTBBPの製造方法はいずれも、単一の反応器を用いる回分式の製造方法である。このような回分式の製造方法は、TBBPの少量生産には適した生産方式であるが、多量生産のためには、反応槽を拡大するか、又は複数の反応槽を並列に設置してそれぞれの反応槽にて回分式の反応を行わざるを得ず、いずれにしても、費用効率が悪く、しかも、生産性が低いという問題がある。

【0005】

また、26Bを原料として、これをアルカリ触媒の存在下に酸素含有ガスで酸

化すると、主として T B B P が生成するが、同時に、副生物として、T B B F Q 等のジフェノキノンも生成する。そして、この反応を連続反応方式で行えば、通常、回分式で反応を行う場合よりも 2 6 B の転化率が低下し、そこで、2 6 B の転化率を回分式で反応を行う程度にまで高めようとするれば、副生物、特に、得られる製品の着色を招く T B B F Q 等のジフェノキノン類の生成が増加する問題がある。

【0 0 0 6】

【特許文献 1】特公平 4 - 6 0 4 5 7 号公報

【特許文献 2】特公平 6 - 7 4 2 2 7 号公報

【発明が解決しようとする課題】

かくして、近年、耐熱性エンジニアリングプラスチック等の原料として工業上重要な 4, 4' - ビフェノールの製造中間体である T B B P を副生物の生成を抑えつつ、高い転化率にて連続的に製造する方法の開発が強く要望されている。本発明は、このような要望に応えるべくなされたものであって、2 6 B を原料として、これを酸化二量化して、副生物の生成を抑えつつ、高い選択率にて、目的とする T B B P を連続的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、2, 6 - ジー t - ブチルフェノールを酸化二量化して、3, 3', 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4, 4' - ビフェノールを連続的に製造する方法において、少なくとも第 1 の反応区域と第 2 の反応区域とを直列に接続してなる反応装置の第 1 の反応区域に 2, 6 - ジー t - ブチルフェノールを供給すると共に、少なくとも第 1 の反応区域にアルカリ触媒を供給し、酸素含有ガスをそれぞれの反応区域に分割して加え、最終の反応区域から 3, 3', 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4, 4' - ビフェノールを含む反応混合物を得ることを特徴とする方法が提供される。

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

本発明の方法においては、少なくとも第 1 の反応区域と第 2 の反応区域とを直

列に接続してなる反応装置が用いられる。本発明によれば、上記第 1 の反応区域と第 2 の反応区域は直列に接続されていればよく、それぞれの反応区域がそれぞれ独立した反応器から形成されていなくともよい。従って、単一の反応器の内部を複数の反応区域に区分して、反応装置を形成することもできる。

【0 0 0 9】

添付図面を参照して具体的に説明する。図 1 は、本発明の方法を実施するための反応装置の一例を示す。この反応装置は、それぞれ独立した第 1 の反応槽 1 と第 2 の反応槽 2 をそれぞれ第 1 の反応区域と第 2 の反応区域としたものであり、第 1 の反応槽と第 2 の反応槽は配管 3 によって直列に接続されている。

【0 0 1 0】

原料である 2 6 B は、原料供給管 4 から第 1 の反応槽（即ち、第 1 の反応区域）に連続して供給されると共に、アルカリ触媒は、アルカリ触媒供給管 6 によって少なくとも第 1 の反応槽に供給される。他方、酸素含有ガスは、酸素含有ガス供給管（以下、空気供給管という。）によって第 1 の反応槽 1 と第 2 の反応槽 2（即ち、第 2 の反応区域）にそれぞれ分割して連続的に供給される。即ち、本発明によれば、アルカリ触媒は、第 1 の反応区域にのみ、連続的に供給してもよく、また、第 1 の反応区域と第 2 の反応区域にそれぞれ分割して連続的に供給してもよい。後者がより好ましい。

【0 0 1 1】

第 1 の反応槽 1 で得られた反応混合物は配管 3 によって第 2 の反応槽 2 に送られて、更に、第 2 の反応槽において反応が続けられる。この第 2 の反応槽において得られた反応混合物は配管 7 から外部に導かれる。第 1 の反応槽で生成した水を含む廃ガスは配管 8 を経て冷却器 9 に導かれ、ここで、気液分離によって廃ガスから水が除去され、残余の廃ガスは外部に放出される。第 2 の反応槽で生成した水を含む廃ガスも、同様に、配管 1 0 を経て冷却器 9 に導かれ、ここで、気液分離によって廃ガスから水が除去され、残余の廃ガスは外部に放出される。

【0 0 1 2】

図 1 に示すような反応装置を用いて反応を行うに際して、本発明によれば、第 1 の反応槽における反応温度、即ち、前段での反応温度よりも、第 2 の反応槽に

における反応温度、即ち、後段での反応温度を高くするのが好ましい。

【0 0 1 3】

図 2 は、本発明の方法を実施するための反応装置の別の一例を示す。この反応装置は、単一の反応塔 1 1 を多孔板 1 2 で仕切って、塔上部を第 1 の反応区域 1 3 とし、塔下部を第 2 の反応区域 1 4 とした反応装置を示す。この反応装置によれば、原料である 2 6 B は、原料供給管 1 5 から第 1 の反応区域 1 3、好ましくは、塔上部に供給され、酸素含有ガスは、空気供給管 1 6 によって第 1 の反応区域と第 2 の反応区域、好ましくは、それぞれの反応区域の下部に分割して供給される。同様に、アルカリ触媒は、アルカリ触媒供給管 1 7 によって第 1 の反応区域（と第 2 の反応区域、好ましくは、それぞれの反応区域の上部に分割して）連続して供給される。

【0 0 1 4】

本発明によれば、好ましくは、原料 2 6 B は、例えば、これを溶媒に溶解させた液状物として反応塔上部から塔内に供給される。また、アルカリ触媒も、好ましくは、液状物としてそれぞれの反応区域の上部に供給され、他方、空気は、それぞれの反応区域の下部に供給され、かくして、原料 2 6 B とアルカリ触媒である液状物と酸素含有ガスは反応塔内を向流に流れ、気液接触にて反応が進行する。

【0 0 1 5】

本発明によれば、図 2 に示すような反応装置を用いて反応を行うに際しても、第 1 の反応槽における反応温度、即ち、前段での反応温度よりも、第 2 の反応槽における反応温度、即ち、後段での反応温度を高くするのが好ましい。

【0 0 1 6】

本発明によれば、更に別の反応装置として、図 3 に示すように多数の反応区域を有する反応塔を反応装置として用いることもできる。この反応装置は、反応塔 1 1 内を複数の多孔板 2 1 で仕切って、塔頂の第 1 の反応区域 2 2 に続いて、以下、第 2 の反応区域 2 3、第 3 の反応区域 2 4 というように、前述した反応装置と相違して、3 以上の反応区域を反応塔内に形成したものであり、図示した反応装置においては、塔底の第 1 0 の反応区域まで形成されている。

【0017】

このように、多数の反応区域を有する反応塔からなる反応装置を用いる場合、上述したように、第1の反応区域に原料26Bを供給すると共に、酸素含有ガスとアルカリ触媒を第1の反応区域を含むすべての反応区域に供給してもよいが、しかし、図示したように、第1から第5の反応区域を前段反応域25とし、第6から第10の反応区域を後段反応域26とし、恰も、前段反応域を第1の反応区域とし、後段反応域を第2の反応区域として、上述したように、原料26Bを原料供給管15から塔頂の第1の反応区域22に供給し、酸素含有ガスを空気供給管16によって第5の反応区域と第10の反応区域に分割して供給し、アルカリ触媒をアルカリ触媒供給管17によって第1の反応区域と第6の反応区域に分割して供給してもよい。

【0018】

このように、本発明によれば、少なくとも第1の反応区域と第2の反応区域とを直列に接続してなる反応装置が用いられるが、反応を制御しやすいことや経済性にすぐれる等の点から、反応装置における反応区域の数は2～5の範囲であることが好ましい。

【0019】

前述したように、図1及び図2に示すような反応装置を用いて反応を行うに際しては、第1の反応槽における反応温度、即ち、前段での反応温度よりも、第2の反応槽における反応温度、即ち、後段での反応温度を高くするのが好ましいが、図3に示すような反応装置を用いて反応を行うに際しても、複数の反応区域を適宜に前段の反応区域（前段反応域）と後段の反応区域（後段反応域）とに区分して、後段反応域での反応温度を前段反応域での反応温度よりも高くするのが好ましい。例えば、図3に示した反応装置を用いる場合であれば、前述したように、第1の反応区域から第5の反応区域を前段反応域25とし、第6の反応区域から第10の反応区域を後段反応域26として、後段反応域での反応温度を前段反応域での反応温度よりも高くするのが好ましい。

【0020】

本発明の方法において、原料として用いる26Bは、精製したものでもよく、

また、例えば、特公平6-74227号公報に記載されているように、フェノールとイソブチレンをアルミニウムフェノキサイドの存在下に反応させた後、アルミニウムフェノキサイド触媒を除去して得られた粗製の26Bを含む溶液であってもよい。

【0021】

本発明によれば、前述したように、原料26Bは液状物として反応装置の第1の反応区域に連続的に一定の割合で供給される。この場合において、原料26Bを含む液状物は、予め、予熱器等の適宜の手段にて反応温度まで予熱した後、反応装置の第1の反応区域に供給することが好ましい。

【0022】

また、酸化2量化反応のためのアルカリ触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましく用いられる。このようなアルカリ触媒は、用いる原料26Bに対して、通常、0.1~2.0重量%、好ましくは、0.05~0.2重量%の範囲で用いられる。アルカリ触媒は、反応混合物に均一に分散させることができ、また、一定割合で所要の反応区域に供給することができるように、好ましくは、2~30重量%程度の水溶液として用いられる。

【0023】

本発明によれば、このようなアルカリ触媒は、第1の反応区域にその全量を連続的に供給してもよいし、また、第1の反応区域と第2乃至それ以降の反応区域に分割して連続的に供給してもよい。この後者のように、アルカリ触媒を分割して供給する場合には、用いるアルカリ触媒の50%以上を第1の反応区域に供給し、残余を第2乃至それ以降の反応区域に供給することが好ましい。

【0024】

本発明の方法においては、前述したように、原料26Bとアルカリ触媒はそれぞれ液状物として反応装置に供給されるので、酸化剤である酸素含有ガスによる酸化反応は液相で行われる。しかし、反応溶媒として、更に有機溶媒を用いてもよいし、用いなくともよい。有機溶媒を用いる場合は、反応に不活性であり、反応によって生成するTBPPを溶解し得るものであれば、どのような溶媒でも用

いることができる。そのような溶媒の具体例として、例えば、2-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、メシチレン、クロルベンゼン等のアルキル置換又はハロゲン置換芳香族炭化水素類、デカリン等のパラフィン類を挙げることができる。このような溶媒は、通常、26Bに対して、必要に応じて、2重量倍程度までの範囲で用いられる。

【0025】

本発明の方法において、酸素含有ガスとしては、例えば、酸素、酸素を窒素等の不活性ガスで希釈した混合ガス、空気等が用いられる、これらのなかでは、空気が実用上、好ましく用いられる。このような酸素含有ガスは、酸素として、26Bを酸化2量化するための理論量の0.3～2倍量、好ましくは、0.8～1.0倍量が用いられる。

【0026】

本発明によれば、前述したように、酸素含有ガスは、第1の反応区域と第2乃至それ以降の反応区域とに分割して連続的に供給される。ここに、酸素含有ガスは、第1の反応区域と第2乃至それ以降の反応区域に均等に供給してもよいが、好ましくは、用いる酸素含有ガスの55～85%、より好ましくは、60～80%を第1の反応区域に供給し、残余を第2乃至それ以降の反応区域に供給することが反応の選択率の向上と副生物の生成の抑制の観点から好ましい。

【0027】

酸素含有ガスを所要の反応区域に供給する際、その圧力（吹き込み圧力）は、特に制限はないが、ゲージ圧で、例えば、0～5MPa、好ましくは、0.1～0.5MPaの範囲である。

【0028】

本発明の方法において、反応温度は、反応下の酸素分圧にもよるが、通常、150～250℃の範囲であり、好ましくは、170～200℃の範囲である。この反応温度は、第1の反応区域（前段反応域）と第2の反応区域（後段反応域）において、同じ温度でもよいが、前述したように、前段反応域よりも、後段反応域における反応温度を0～30℃高くするほうが好ましい。

【0029】

上述したような反応装置を用いて上述したような反応条件下に26Bの連続酸化2量化反応を行うとき、要する反応時間は、反応装置への原料26Bの供給から最終の反応区域からの排出までの総滞留時間として、2～16時間の範囲であり、好ましい態様によれば、4～10時間程度である。また、各反応区域での滞留時間は、同一であっても、また、第1の反応区域における滞留時間よりも、第2及びそれ以降の反応区域における滞留時間を短くしても、又は長くしても、いずれでもよい。

【0030】

【実施例】

以下に実施例と共に比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0031】

比較例1

攪拌器、温度計及び圧力計を備えたオートクレーブに26B 80.8重量%、*o*-tert-ブチルフェノール 3.7重量%及び2,4,6-tert-ブチルフェノール 13.5重量%よりなる粗製26B原料 510gと6重量%水酸化カリウム水溶液 12.8gを仕込んだ。温度 190℃に昇温した後、圧力を 0.3 MPa（ゲージ圧）として、空気を 6.25 NL/hで吹き込み、8時間反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応混合物中のTBPPは 63.2重量%、26Bは 14.6重量%であって、粗製26B原料中の26Bに対する選択率は 96.0%であった。また、得られた反応混合物の20重量%トルエン溶液のガードナー溶解色は 16であった。

【0032】

但し、上記選択率とは、 $[2 \times (\text{反応において生成したTBPPのモル数} / \text{反応において消費された26Bのモル数})] \times 100$ にて定義される（以下、同じ）。

【0033】

実施例1

攪拌器、温度計及び圧力計を備えたオートクレーブ2基を直列に配設して、図1に示したような連続装置を組み立てて、この第1の反応槽と第2の反応槽それぞれに、反応時間を4時間とした以外は、上記比較例1と同様に反応を行って得た33重量%のTBPPと47重量%の26Bを含む反応混合物を仕込んだ。

【0034】

この後、第1槽を温度180℃、圧力0.3MPa（ゲージ圧）とし、これに、比較例1で用いたのと同じ粗製26B原料を127.5g/時間、6重量%水酸化カリウム水溶液を3.2g/時間、空気を10NL/時間の割合で供給した。同時に、第2槽を温度190℃、圧力0.3MPa（ゲージ圧）とし、空気2.5NL/時間を供給した。このようにして、連続して反応を16時間行った後、第2槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応混合物中のTBPPは65.7重量%、26Bは12.8重量%であって、粗製26B原料中の26Bに対する選択率は97.1%であった。また、得られた反応混合物の20重量%トルエン溶液のガードナー溶解色は14であった。

【0035】

実施例2

実施例1において、6重量%水酸化カリウム水溶液の供給量を第1槽において2.2g/時間とし、第2槽において1.0g/時間とした以外は実施例1と同様にして、連続して反応を16時間行った。その後、第2槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応混合物中のTBPPは66.1重量%、26Bは12.2重量%であって、粗製26B原料中の26Bに対する選択率は96.9%であった。また、反応混合物の20重量%トルエン溶液のガードナー溶解色は14であった。

【0036】

実施例3

実施例1において、6重量%の水酸化カリウム水溶液の供給量を第1槽において2.2g/時間とし、第2槽において1.0g/時間とすると共に、空気の供給量を第1槽において7.5NL/時間とし、第2槽において5NL/時間とした以外は、実施例1と同様にして、連続して反応を16時間行った。その後、第

2 槽から流出した反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応混合物中の T B B P は 6 5 . 1 重量%、2 6 B は 1 3 . 3 重量%であって、粗製 2 6 B 原料中の 2 6 B に対する選択率は 9 6 . 9 %であった。また、反応混合物の 2 0 重量%トルエン溶液のガードナー溶解色は 1 5 であった。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを酸化二量化して、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノールを連続的に製造する方法において、少なくとも第1の反応区域と第2の反応区域とを直列に接続してなる反応装置を用いて、その第1の反応区域に2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを供給すると共に、少なくとも第1の反応区域にアルカリ触媒を供給し、酸素含有ガスをそれぞれの反応区域に分割して加えて、反応を連続的に行うことによって、副生物の生成を抑えて、高転化率、高選択率にて目的とする3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノールを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法を実施するための反応装置の一例を示す反応装置構成図である。

【図 2】

本発明の方法を実施するための反応装置の別の一例を示す反応装置構成図である。

【図 3】

本発明の方法を実施するための反応装置の更に別の一例を示す反応装置構成図である。

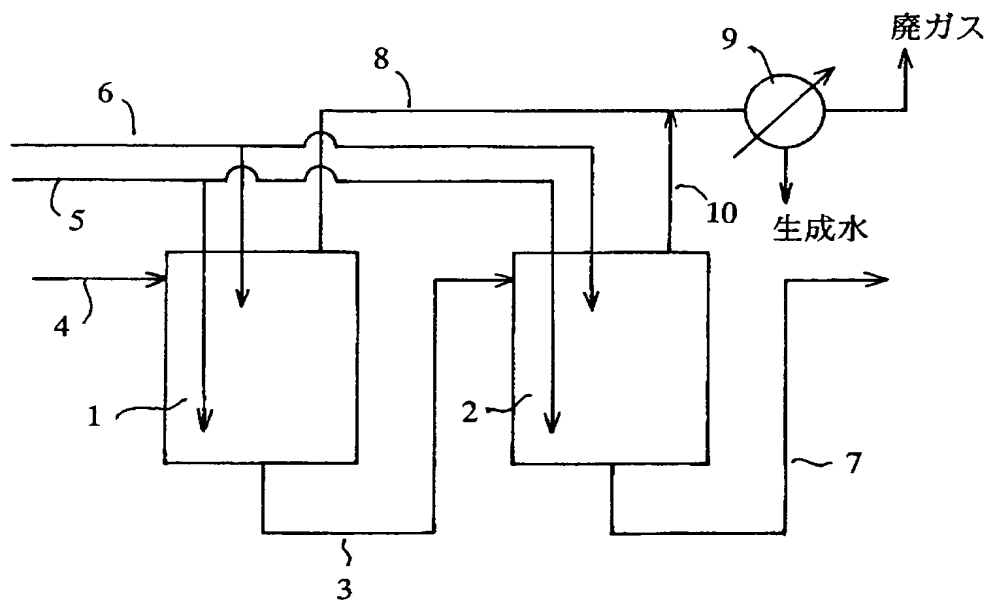
【符号の説明】

- 1…第1の反応区域（第1の反応槽）
- 2…第2の反応区域（第2の反応槽）
- 3…配管
- 4…原料供給管

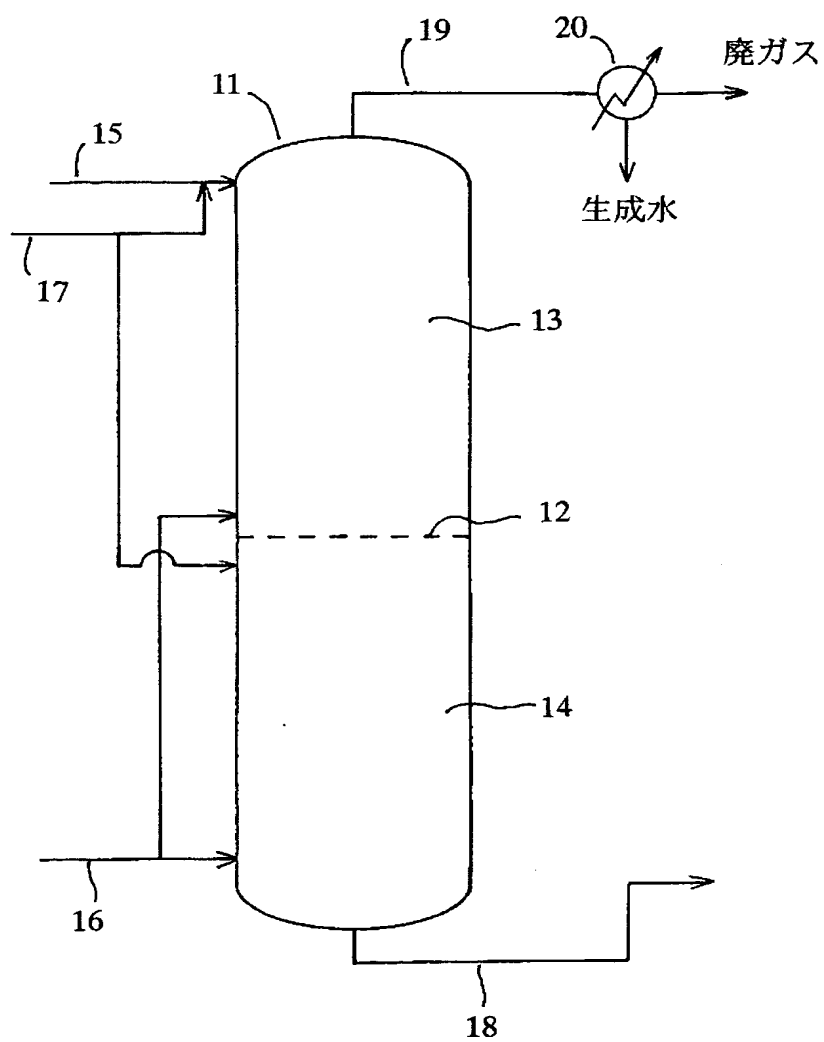
- 5…空気供給管
- 6…アルカリ触媒供給管
- 7…配管
- 8…配管
- 9…冷却器
- 10…配管
- 11…反応容器
- 12…多孔板
- 13…第1の反応区域（反応容器上部）
- 14…第2の反応区域（反応容器下部）
- 15…原料供給管
- 16…空気供給管
- 17…アルカリ触媒供給管
- 18…配管
- 19…配管
- 20…冷却器
- 21、21a…多孔板
- 22…第1の反応区域
- 23…第2の反応区域
- 24…第3の反応区域
- 25…前段反応域
- 26…後段反応域

【書類名】 図面

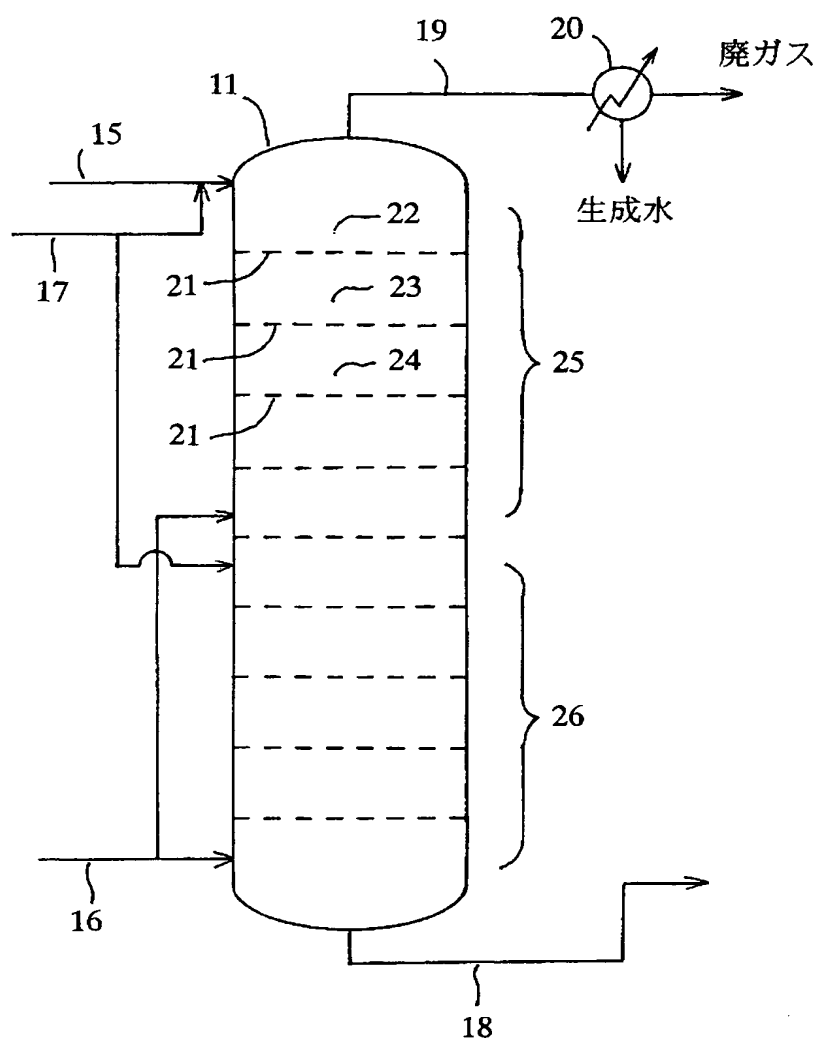
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを原料として、これを酸化二量化して、副生物の生成を抑えつつ、高い選択率にて、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノール(TBBP)を連続的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを酸化二量化して、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノールを連続的に製造する方法において、少なくとも第1の反応区域と第2の反応区域とを直列に接続してなる反応装置の第1の反応区域に2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを供給すると共に、少なくとも第1の反応区域にアルカリ触媒を供給し、酸素含有ガスをそれぞれの反応区域に分割して加え、最終の反応区域から3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノールを含む反応混合物を得る。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 8 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 2 4 3 2 7 2]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 2 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 1 号

氏 名

本州化学工業株式会社